

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК
№ госрегистрации
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п. 1.2.1.5 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2010-2020 годы

ПО ТЕМЕ:
Исследование каталитических свойств гетероциклических производных цимантрена
(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения) № 20

Зав.кафедрой, д.х.н.,
академик РАН

(подпись, дата)

О.Н. Чупахин

Научный руководитель, д.х.н.,
академик РАН

(подпись, дата)

О.Н. Чупахин

Исполнитель

(подпись, дата)

А.А. Мусихина

Екатеринбург 2013

РЕФЕРАТ

Одной из актуальных задач в области синтетических полимеров является разработка эффективных методов регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также строения и свойств образующихся макромолекул, в том числе их молекулярных характеристик. В последние годы для инициирования радикальной полимеризации и управления реакцией роста полимерной цепи успешно используются иницирующие системы на основе различных классов органических соединений, а также их комбинаций друг с другом.

Ранее было показано, что синтезированные азинилферроцены в сочетании с пероксидом бензоила образуют высокоэффективные иницирующие смеси для полимеризации метилметакрилата в массе. Введение в иницирующую смесь гетарилферроценов позволяет увеличить скорости полимеризации и инициирования, уменьшить температуру полимеризации, увеличить выходы, получить более стереорегулярные полимеры, уменьшить гель-эффект.

Цимантрен - структурный аналог ферроцена, что обуславливает подобие их свойств. Применение азинилцимантронов позволяет существенно влиять на стадию роста цепи, что отражается на микроструктуре синтезируемого полиметилметакрилата. Наиболее вероятным механизмом полимеризации ММА в присутствии азиниловых производных цимантрена представляется комплексно-радикальный.

К отчету прилагается оттиск статьи в реферируемом научном журнале по теме научно-исследовательской работы (Исламов Р.М., Назарова С.В., Утепова И.А., Мусихина А.А., Чупахин О.Н. Гетероциклические производные цимантрена в радикальной полимеризации метилметакрилата // ДАН. – 2012. – 446. – С. 637–641).

| | |
|---|-----------|
| СОДЕРЖАНИЕ | |
| СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ | 6 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 10 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 11 |

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Ср - циклопентадиенил;

DDQ - 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохинон;

Ру - пиридил;

ДАК - динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты;

ИК - инфракрасный;

ММА - метилметакрилат;

ММ - молекулярная масса;

ПБ - пероксид бензоила;

ПММА - полиметилметакрилат;

ТГФ - тетрагидрофуран;

УФ - ультрафиолетовый;

ЦМТ - цимантрен;

ЯМР - ядерный магнитный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач в области синтетических полимеров является разработка эффективных методов регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также строения и свойств образующихся макромолекул, в том числе их молекулярных характеристик. В последние годы для инициирования радикальной полимеризации и управления реакцией роста полимерной цепи успешно используются иницирующие системы на основе различных классов органических соединений, а также их комбинаций друг с другом.

Благодаря проведенным ранее уникальным исследованиям на кафедре органической химии по обоснованию и развитию синтетической методологии нуклеофильного замещения водорода, особый интерес представляет синтез гетарилсодержащих металлоценов, в том числе азинилпроизводных. Исследования в данной области имеют огромный потенциал и практическую значимость.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Ранее использование ферроцена в сочетании с диацильными пероксидами позволило разработать трехкомпонентные эффективные иницирующие системы, позволяющие проводить полимеризацию ММА с высокой скоростью при пониженных температурах и получать полимеры с более высокой термостойкостью. Также было исследовано влияние обоих компонентов на полимеризационный процесс. Введение в иницирующую смесь гетарилферроценов позволяет увеличить скорости полимеризации и инициирования, уменьшить температуру полимеризации, увеличить выходы, получить более стереорегулярные полимеры, уменьшить гель-эффект. По степени влияния данных добавок на скорость процесса полимеризации, их можно расположить в следующий ряд (Рис. 1):

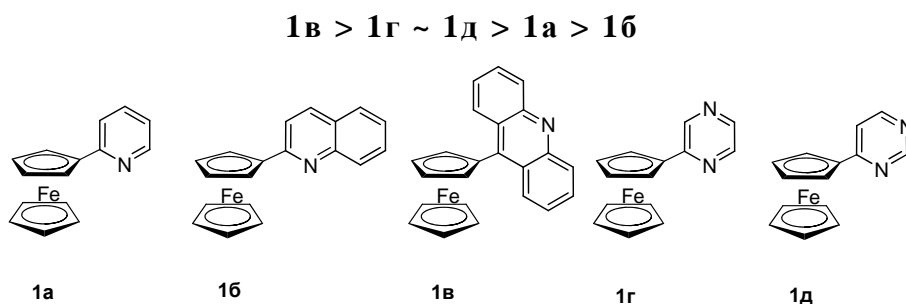
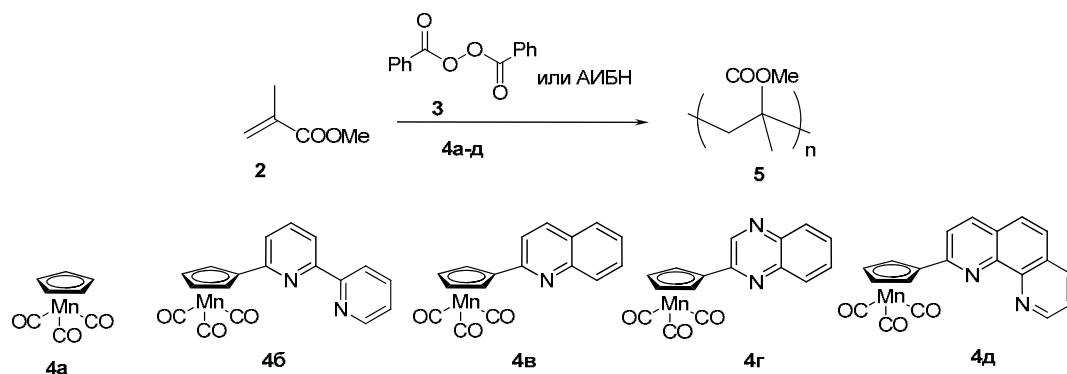


Рис. 1. Степень влияния азинилферроценов на скорость процесса

Цимантрен является структурным аналогом ферроцена, что обуславливает подобие их свойств. Исследование полимеризации ММА, инициированной ПБ, в присутствии незамещенного цимантрена при 60 °С показало, что ЦМТ, введенный в эквивалентном отношении к инициатору, не влияет на скорость процесса. Использование гетероциклических производных цимантрена **3а-г** в полимеризации ММА при 60 °С приводит к увеличению общей скорости процесса (Схема 1).

Схема 1



Очевидно, ускорение полимеризации обусловлено взаимодействием азинилового фрагмента в замещенном цимантрене с ПБ, способствующем более быстрому распаду пероксидного инициатора, аналогично действию третичных аминов. В ряду исследованных гетарилцимантренов **4г** вызывает наибольшее ускорение процесса, а **4б** – наименьшее, что, вероятно, связано с различием в электроно-донорных свойствах гетероциклических заместителей в молекуле цимантрена (Рис. 2). Однако в целом влияние азиниловых производных цимантрена на полимеризацию ММА принципиально не отличается.

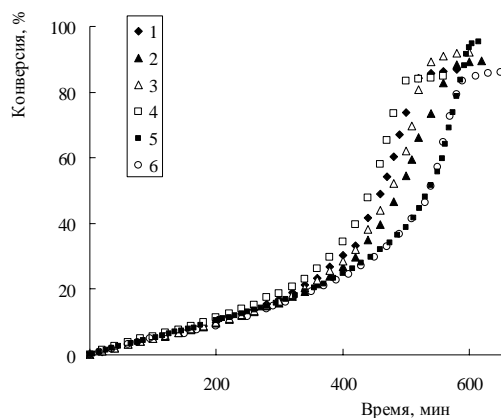


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени полимеризации ММА в присутствии систем **4в**–ПБ (1), **4г**–ПБ (2), **4б**–ПБ (3), **4д**–ПБ (4), **4а**–ПБ (5) и ПБ (6). [ПБ] = [4а] = [4в] = [4д] = [4б] = [4г] = 1.0 ммоль/л⁻¹. Здесь и на рис. 3 и 4 температура полимеризации равна 60 °С

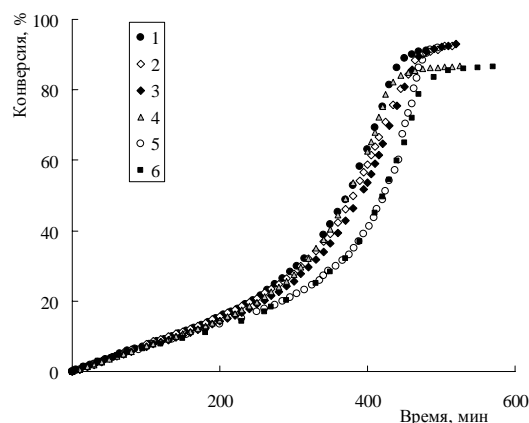


Рис. 3. Зависимость степени превращения от времени полимеризации ММА в присутствии систем **4в**–ДАК (1), **4д**–ДАК (2), **4б**–ДАК (3), **4г**–ДАК (4), **4а**–ДАК (5) и ДАК (6). [ДАК] = [4а] = [4в] = [4д] = [4б] = [4г] = 1.0 ммоль/л⁻¹

При иницировании полимеризации ММА ДАК гетарилцимантрены **4а-г** независимо от структуры вызывают небольшое увеличение общей скорости процесса, тогда как введение ЦМТ с такой же концентрацией не влияет на вид кинетической кривой (Рис. 3).

Следовательно, определяющим фактором в данном случае является наличие гетероциклической группы в производных ЦМТ. Ускорение процесса в присутствии соединений **4а-г** начинается с 15% конверсии мономера. Поскольку в настоящее время нет однозначных свидетельств о взаимодействии азо-инициаторов и металлокомплексов, тот факт, что азинилцимантрены ускоряют полимеризацию, инициированную ДАК, позволяет предположить, что введенная добавка помимо стадии инициирования (как в случае использования ПБ) влияет и на стадию роста цепи. Вероятно, это происходит за счет координации замещенного цимантрена с мономером и/или растущим макрорадикалом. О влиянии металлокомплексов на стадию роста также свидетельствуют данные стереохимического состава макроцепи (Таблица 1). Так, микроструктура ПММА на основе гетарилцимантронов при использовании как пероксидного, так и азо-инициаторов отличается более высокой стереорегулярностью. Содержание синдиотактических фрагментов в полимерной цепи возрастает на 5-15% в зависимости от условий процесса. При этом наибольшее увеличение стереорегулярности наблюдается для ПММА, полученного на основе ДАК. Надо отметить, что среди всех изученных ранее металлокомплексных соединений гетероциклические производные цимантрена оказывают наибольшее влияние на микроструктуру получаемого полимера.

Таблица 1 - Микроструктура ПММА, полученного в присутствии систем **4в** – ПБ и **4в** – ДАК. [ПБ] = [ДАК] = [**4в**] = 1.0 ммоль/л⁻¹. Температура полимеризации: 60 °С.

| Система | Конверсия, % | Содержание звеньев триад, % | | |
|-----------------|--------------|-----------------------------|---------|------|
| | | синдио- | гетеро- | изо- |
| ПБ | 10 | 56 | 42 | 2 |
| 4в – ПБ | 10 | 62 | 35 | 3 |
| | 40 | 62 | 34 | 4 |
| | 60 | 61 | 35 | 4 |
| | 80 | 66 | 29 | 5 |
| ДАК | 10 | 55 | 43 | 2 |
| 4в – ДАК | 10 | 65 | 32 | 3 |
| | 40 | 65 | 31 | 4 |
| | 60 | 62 | 34 | 4 |
| | 80 | 70 | 26 | 5 |

Полученные кинетические данные по полимеризации ММА в присутствии различных концентраций гетарилцимантронов (на примере соединения **4в**) показали, что

увеличение общей скорости процесса не зависит от содержания добавки как в случае инициирования процесса ПБ, так и ДАК (Рисунок 4).

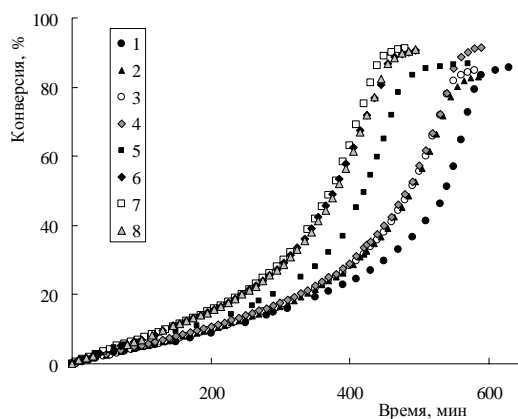


Рис. 4. Зависимость степени превращения от времени полимеризации ММА в присутствии ПБ (1), ДАК (5) и систем **4в**–ПБ (2–4) и **4в**–ДАК (6–8). Концентрация, ммоль/л⁻¹: [ПБ] = 1.0, [ДАК] = 1.0, [**4в**] = 0.5 (2, 6), 1.0 (3, 7) и 3.0 (4, 8)

Молекулярные массы образцов увеличиваются с ростом конверсии, значения коэффициентов полидисперсности M_w/M_n на глубоких степенях превращения достигают 2.8. Кривые молекулярно-массового распределения ПММА, полученного на основе ПБ или АИБН унимодальны и последовательно сдвигаются в более высокомолекулярную область. Молекулярно-массовые характеристики полученного полиметилметакрилата характерны для систем комплексно-радикальной полимеризации.

Но среди всех изученных в этой работе металлокомплексных соединений гетероциклические производные цимантрена оказывают наибольшее влияние на микроструктуру получаемого полимера. Это происходит, вероятно, за счет координации замещенного цимантрена с мономером и/или растущим макрорадикалом. Так, микроструктура ПММА, полученного при использовании инициирующих систем на основе гетарилцимантронов с пероксидным или азо-инициатором, отличается более высокой стереорегулярностью.

Наиболее вероятным механизмом полимеризации виниловых мономеров в массе в присутствии гетарилцимантронов является комплексно-радикальный. Применение азинильных производных **4** позволяет увеличить скорости полимеризации и инициирования, уменьшить температуру полимеризации, увеличить выходы, получать более стереорегулярные полимеры, уменьшить гель-эффект.

Для полимеризации в массе реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали раствор трехкратным повторением циклов замораживание – размораживание до остаточного давления 1.3 Па и запаивали ампулу, помещали ее в термостат с

температурой $(60 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ и выдерживали до достижения соответствующей степени конверсии. Затем ампулу охлаждали и вскрывали. Образовавшийся полимерный продукт растворяли в ацетоне и осаждали 10 – 15-кратным избытком метанола. От остатков инициатора и модифицирующей добавки образцы очищали путем трехкратного переосаждения. Кинетику процесса на глубоких степенях превращения (затворная жидкость: глицерин) изучали дилатометрически.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, поведение азинильных производных цимантрена **3a-г** в процессе радикальной полимеризации ММА отличается от действия ферроцена и его гетероциклических производных, изученных ранее. Определяющее значение имеет наличие азинильного фрагмента в молекуле цимантрена, который по аналогии с третичными аминами способен формировать иницирующие системы в сочетании с пероксидными инициаторами. С другой стороны, применение азинилцимантронов позволяет существенно влиять на стадию роста цепи, что отражается на микроструктуре синтезируемого ПММА - содержание синдиотактических последовательностей в макроцепи при температуре 60 °С возрастает на 15%. Наиболее вероятным механизмом полимеризации ММА в присутствии азиниловых производных цимантрена представляется комплексно-радикальный.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Полимеризация виниловых мономеров, Алма-Ата: Наука, Гладышев Г.П., 1964, 322 с.
2. «Стабильные σ^H -аддукты в реакциях производных ферrocениллития с азинами» Утепова И.А., Лахина А.Е., Вараксин М.В., Ковалёв И.С., Русинов В.Л., Кодесс М.И., Слепухин П.А., Чупахин О.Н., Изв. АН., сер. Хим., 2008, № 10, С. 2116.
3. «О комплекснорадикальной полимеризации метилмеакрилата в присутствии гетероциклических производных ферrocена» Монаков Ю. Б., Исламова Р. М., Головачесова О. И., Утепова И.А., Мусихина А.А., Чупахин О.Н., ДАН, 2010, Том 432, С. 195.
4. «Влияние гетероциклических производных ферrocена на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола» Исламова Р.М., Головачесова О.И., Монаков Ю.Б., Утепова И.А., Мусихина А.А., Чупахин О.Н., Высокомолекуляр. Соединения, Сер. А, 2010, № 12, С. 2184.
5. «Химия цимантрена» Гинзбург А.Г., Успехи химии, 1993, Том 62, С. 1098.
6. «Химия цимантрена» Гинзбург А.Г., Успехи химии, 2009, Том 78, С. 211.
7. «New approach to the synthesis of azinylcymantrenes» Uteпова I.A., Musikhina A.A., Chupakhin O.N., Slepukhin P.A., Organometallics, 2011, Том 30, С. 3047.
8. «Гетероциклические производные цимантрена в радикальной полимеризации метилметакрилата» Исламова Р.М., Назарова С.В., Утепова И.А., Мусихина А.А., Чупахин О.Н., Докл. АН., 2012, Т. 446, № 6, С. 637.